

UNIVERSIDAD NACIONAL MAYOR DE SAN MARCOS

FACULTAD DE CIENCIAS FÍSICAS

E.A.P. DE FÍSICA

**Estudio estructural y microestructural de aleaciones
FeZr nanocristalinas ricas en Fe obtenidas por
mecano-síntesis**

TESIS

Para optar el Título Profesional de Licenciado en Física

AUTOR

Ronald David Rocha Cabrera

ASESOR

Carlos Landauro Sáenz

Lima - Perú

2014

Asesor de Tesis: Dr. Carlos Landauro Sáenz

Miembro del Jurado: Lic. José Medina Madina

Presidente del Jurado: Dr. Víctor Peña Rodríguez

Índice general

Resumen	11
1. Introducción	1
2. Clasificación de los materiales	5
2.1. Materiales cristalinos	5
2.2. Materiales cuasicristalinos	9
2.3. Materiales amorfos	9
2.4. Sistema Fe-Zr	11
3. Arreglo experimental	17
3.1. Preparación y síntesis	17
3.2. Técnicas de caracterización	20
3.2.1. Difracción de rayos X	20
3.2.2. Espectroscopía Mössbauer	22
4. Resultados y discusión	25
5. Conclusiones y perspectivas	35
5.1. Conclusiones	35
5.2. Perspectivas	36

Agradecimientos

41

Índice de figuras

2.1. Celda primitiva obtenida a partir de los vectores primitivos a, b, c	6
2.2. Las 14 redes tridimensionales de Bravais con las cuales se pueden construir todas las estructuras cristalinas periodicas.	7
2.3. Planos paralelos con diferentes orientaciones, siendo d la distancia interplanar entre estos.	7
2.4. Planos paralelos orientados en diferentes direcciones siendo d la distancia interplanar entre estos. Imagen tomada de la referencia [1].	8
2.5. Se observa claramente las estructuras ordenadas y desordenadas: (a) El policristal contiene granos dentro de los cuales los átomos están ordenados. (b) No se observa orden a largo alcance solo presentan orden local.	10
2.6. Diagrama de fase del sistema Fe-Zr: Imagen tomada de Stein [9].	11
2.7. Diagrama de fase magnetica de aleaciones amorfas Fe-Zr. Imagen tomada de Kakehashi [29].	14
2.8. Descripción esquemática del proceso de sintetización de la muestra por molienda mecánica a partir de polvos elementales.	16
3.1. Equipo de molienda SPEX 8000 necesario para lograr la sintetización de los elementos reactantes (izquierda). Contenedor de acero inoxidable y billas de acero (derecha).	20

3.2. Difractogramas característicos perteneciente al sistema SiO_2 (a temperatura de ambiente) (a) y a 700°C . (b) Los datos han sido obtenidos con el equipo Bruker D8 Focus del laboratorio de Rayos X de la UNMSM.	21
3.3. Espectros Mössbauer a temperatura de ambiente (a) doblete asimétrico producto del desdoblamiento cuadrupolar [17]. (b) sexteto producto del campo magnético hiperfino [28], ambas muestras presentan corrimiento isomérico.	24
4.1. Difractograma de rayos X de la muestra $\text{Fe}_{23}\text{Zr}_6$ a diferentes tiempos de molien- da durante el proceso de MS.	27
4.2. Difractograma de rayos X de la muestra molida 12 horas en donde se evidencia las fases amorfa $\text{Fe}_{23}\text{Zr}_6$, intermetálica $\alpha\text{-Fe}(\text{Zr})$ y remanente $\alpha\text{-Fe}$. Cada fase fue ajustada con una curva gaussiana para una mejor representación.	28
4.3. Evolución del tamaño de grano promedio del $\alpha\text{-Fe}$, obtenido por la fórmula de Debye Scherrer.	28
4.4. Evolución del espectro Mössbauer de la muestra con composición nominal $\text{Fe}_{23}\text{Zr}_6$ en función del tiempo de molienda. Las correspondientes distribuciones cuadru- polares, $P(\Delta)$, son mostradas a la derecha de cada espectro.	29
4.5. Variación de los parámetros hiperfinos B_{hf} (campo hiperfino) y $\langle\delta\rangle$ (corrimiento isomérico) conforme avansa el tiempo de molienda tanto para el $\text{Fe-}\alpha$ (a) como para solución intermetálica $\alpha\text{-Fe}(\text{Zr})$ (b).	30
4.6. Variación de las áreas de absorción para la distribución amorfa, y los sitios cristalinos de $\text{Fe-}\alpha$ y $\text{Fe}(\text{Zr})$ para los diferentes tiempos de sintetización.	31

Índice de cuadros

2.1. Capacidades de los diferentes tipos de molino	15
3.1. Pesos atómicos de los elementos a sintetizar.	18
4.1. Parámetros hiperfinos obtenidos desde el ajuste de los espectros Mössbauer a diferentes tiempos de molienda. El corrimiento isomérico esta referido al α -Fe metálico.	32

Resumen

En el presente trabajo se reporta un estudio de la caracterización estructural y microestructural de aleaciones nanocristalinas Fe-Zr obtenidas por mecano-síntesis a partir de una mezcla de polvos elementales de Fe y Zr con una composición nominal $\text{Fe}_{23}\text{Zr}_6$. Los resultados de difracción de rayos X y espectroscopia Mössbauer muestran que después de 12 horas de molienda se induce la formación de nanogranos de una fase α -Fe(Zr) con un remanente de α -Fe metálico inmersos en una fase amorfa a- $\text{Fe}_{23}\text{Zr}_6$, en las proporciones 35.2 %, 9.6 % y 55.2 %, respectivamente.

Capítulo 1

Introducción

Desde tiempos antiguos, el desarrollo, el estudio y el mejoramiento de los diversos materiales se ha realizado con el fin de satisfacer las necesidades humanas. Historicamente los materiales han sido ordenados de acuerdo a las distintas propiedades físicas que presentan; es así que dentro de los diferentes tipos de orden que puede adoptar la materia existen tres tipos generales. Así, se puede clasificar a los materiales como cristalinos, cuasicristalinos y amorfos, cada uno intensamente estudiado con el fin de determinar potenciales aplicaciones tecnológicas con ellos [1].

La mayoría de los metales y aleaciones tienen una estructura cristalina donde los átomos, iones o moléculas forman un patrón regular periódico presentando un orden de largo alcance, en ese tipo de materiales, los patrones de difracción de rayos X presentan picos bien definidos; de tal manera que, se puede aplicar herramientas útiles tales como el teorema de Bloch, zonas de Brillouin y el espacio recíproco k para explicar el comportamiento físico del material [2]. En el caso de los cuasicristales, proponer un modelo teórico es algo más complicado debido a su disposición atómica compleja. En estos tipos de estructuras los átomos se presentan de forma ordenada pero no periódica, estos presentan propiedades físicas nuevas que los diferencia de sus contrapartes cristalinas [3]. Los materiales amorfos son estructuras que carecen de orden

estructural de largo alcance; por lo que, no se puede aplicar los conceptos de cristalografía para obtener el tipo de estructura. Las técnicas experimentales empleadas para obtener información estructural de un sistema dado son generalmente difracción de rayos X, electrones o neutrones, Adicionalmente en el presente trabajo se usa la espectroscopia Mössbauer de transmisión para observar el entorno de los átomos de Fe [4].

Dentro de los diferentes tipos de aleaciones que se pueden obtener empleando distintas técnicas de sintetizado han llamado la atención las aleaciones con un alto contenido de hierro debido a sus peculiares propiedades estructurales y magnéticas, ya que estos tipos de materiales se caracterizan por ser ferromagnéticos duros o blandos. Estos últimos se caracterizan por tener una alta magnetización de saturación, bajo campo coercitivo, alta permeabilidad y coeficiente de magnetización cercano a cero [5, 6]. El sistema Fe-Zr es uno de estos tipos de aleaciones que aparte de sus interesantes propiedades magnéticas para altas concentraciones de Fe, también presenta interesantes propiedades para altas concentraciones de Zr por su capacidad de absorción de hidrógeno, motivo por el cual son utilizados en la industria nuclear en tubos de precisión de reactores nucleares debido a su buena resistencia a la corrosión y sus aceptables propiedades mecánicas [7, 15].

Las aleaciones Fe-Zr vienen siendo investigadas por más de una década debido principalmente a su potencial uso tecnológico a causa de sus peculiares propiedades mecánicas y magnéticas; particularmente en las regiones ricas en Fe en donde el material presenta una temperatura de Curie máxima. En estas regiones existen versiones contradictorias acerca de la existencia de la fase $\text{Fe}_{23}\text{Zr}_6$. En el caso de los amorfos metálicos Fe-Zr la región rica en Fe exhibe un comportamiento ferromagnético y otros de mayor complejidad, como los vidrios de espín [8, 24]. Dentro de las diferentes composiciones intermetálicas de Fe-Zr no hay consenso sobre la estructura de la aleación $\text{Fe}_{23}\text{Zr}_6$ (con 79.3 ± 1.5 atm % Fe). Stein y colaboradores [33] muestran al

intermetálico como una fase metaestable que es estabilizada por oxígeno, mostrando además la doble estructura de la fase Laves Fe_2Zr . Yanping Liu [9] lo reporta como una estructura del tipo Fe_3Zr isomórfica con $\text{Th}_6\text{Mn}_{23}$ existente en diferentes rangos de concentraciones a altas temperaturas de tratamiento térmico. Debido a los diferentes resultados reportados en la literatura, el estudio de la estructura de la fase $\text{Fe}_{23}\text{Zr}_6$ tiene relevancia actual y por ello es aún materia de investigación [8, 10, 11, 12, 13, 18]. Para ello se emplean distintas técnicas de síntesis tales como enfriamiento rápido, congelamiento de vapor y la pulverización catódica. También se han reportado aleaciones cristalinas preparadas por horno de arco. Por otro lado, existe otra técnica de síntesis conocida como mecano-síntesis que, en comparación a las técnicas ya mencionadas, no necesita pasar por los puntos altos de fusión de los componentes para lograr la difusión de los átomos reactantes [4, 17, 28, 35].

Dentro del contexto indicado líneas arriba, el objetivo de este trabajo es estudiar la variación del orden estructural durante el proceso de síntesis de la composición $\text{Fe}_{23}\text{Zr}_6$. Para el proceso de síntesis se emplea la técnica de aleación mecánica (AM). La caracterización estructural y microestructural se realiza empleando difracción de rayos X (DRX) y espectroscopia Mössbauer de transmisión (EMT).

Esta tesis está organizada como sigue. En el capítulo dos se indican los conceptos fundamentales del tipo de estructura que pueden presentar los materiales. Además, se hace una descripción del sistema Fe-Zr y de las técnicas de sintetización usadas en esta tesis. El capítulo tres está dedicado al arreglo experimental para preparación de muestras. Además se presenta una descripción de las técnicas de difracción de rayos X y espectroscopia Mössbauer de transmisión. En el capítulo cuatro se presentan y discuten los resultados obtenidos. Las conclusiones y perspectivas se indican en el capítulo cinco.

Capítulo 2

Clasificación de los materiales

En la naturaleza los sólidos se clasifican en cristalinos, cuasicristalinos o amorfos. En el caso de los materiales cristalinos los átomos están ordenados en forma periódica, motivo por el cual presentan simetría de rotación y traslación. Un cuasicristal se caracteriza por ser una estructura ordenada pero no periodica motivo por el cual presenta simetría rotacional pero no traslacional. A contrario los materialesn amorfos no tienen orden de largo alcance solo tienen orden local. Debido a las distintas formas de ordenarse que presentan los átomos en cada sistema es que se puede observar distintas propiedades físicas [19, 21] que a la vez pueden ser empleados en determinadas aplicaciones, por ejemplo la industria aeroespacial o automovilística.

2.1. Materiales cristalinos

Las fuerzas de atracción y repulsión entre los átomos, iones o moléculas, bajo ciertas condiciones termodinámicas, dan lugar a la formación de estructuras ordenadas periodicamente, llamadas cristales. Estas estructuras presentan un orden de largo alcance *long-range order*. Una forma sencilla de representar un cristal es considerándolo como un conjunto infinito de puntos materiales ordenados de forma homogénea en todo el espacio. El teselamiento de la estructura cristalina se puede lograr mediante celdas unitarias las cuales se forman a partir de los vectores

primitivos de la red (véase la figura 2.1).

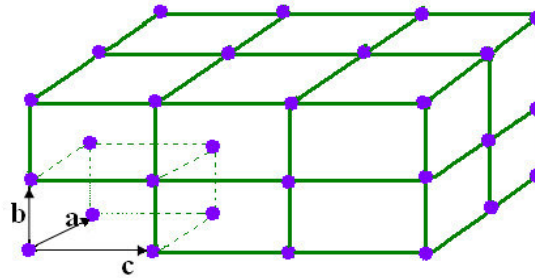


Figura 2.1: Celda primitiva obtenida a partir de los vectores primitivos a , b , c .

Existen siete celdas unitarias, al aplicar sobre estas las operaciones de traslación y de rotación se puede obtener toda la estructura cristalina, estas celdas son: celda cúbica, tetragonal, ortorrómbica, romboédrica (o trigonal), hexagonal, monoclinica y triclínica. Sin embargo, Auguste Bravais [6] demostró que existen catorce posibilidades diferentes de asociar átomos, iones o moléculas para formar un cristal, es decir catorce maneras diferentes de introducir partículas en la celda cristalina tal que esta no modifique las características de la celda unitaria (véase la figura 2.2).

En una estructura cristalina se pueden trazar, en diferentes direcciones, una serie de infinitos planos paralelos y equidistantes entre sí, donde cada uno de estos planos contiene los puntos de la red [24]. (véase la figura 2.3). La posición y orientación de estos planos vienen dadas por las variables h, k, l conocidos como los índices de Miller, los cuales indican así orientaciones cristalográficas que puede tener un material policristalino. A su vez estas variables están relacionados con la distancia interplanar y con el parámetro de red de la celda primitiva.

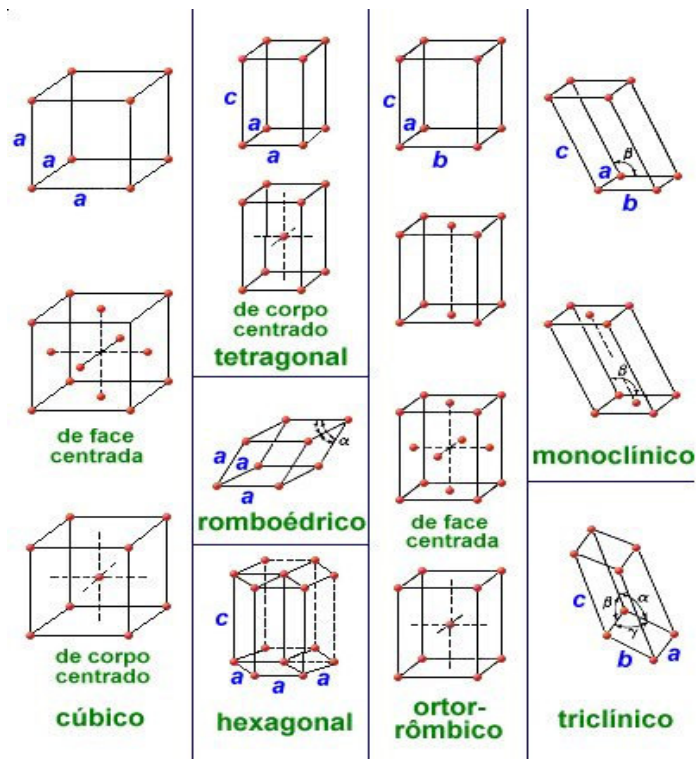


Figura 2.2: Las 14 redes tridimensionales de Bravais con las cuales se pueden construir todas las estructuras cristalinas periódicas.

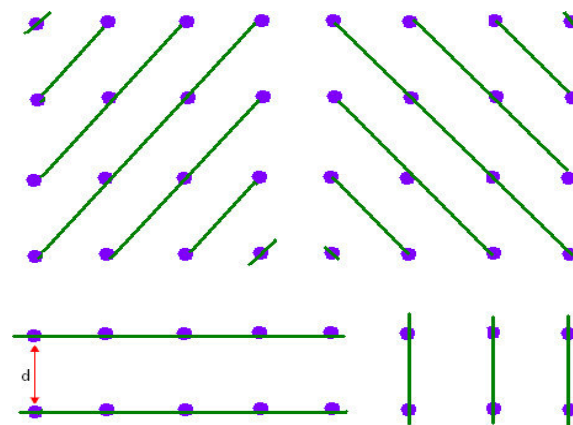


Figura 2.3: Planos paralelos con diferentes orientaciones, siendo d la distancia interplanar entre estos.

Conocer las direcciones cristalográficas ayuda a determinar las distintas orientaciones preferenciales ante un agente externo. Un ejemplo puede ser la facilidad con la cual se puede deformar un material en direcciones en las cuales la densidad de átomos es mucho mayor que otras. Otro ejemplo es la dependencia de las propiedades magnéticas respecto a las distintas direcciones cristalográficas (véase la figura 2.4). Así es más fácil magnetizar hierro en la dirección [100] que en las direcciones [111] o [110], razón por la cual se usan distintas aleaciones en base de este componente orientados en la dirección [100], o en sus equivalentes. En el caso de aleaciones magnéticas que se usan en medios de grabación se debe estar seguro que los granos cristalinos estén alineados en determinada dirección cristalográfica de manera que los datos almacenados no se borren con facilidad al interactuar con un campo magnético externo.

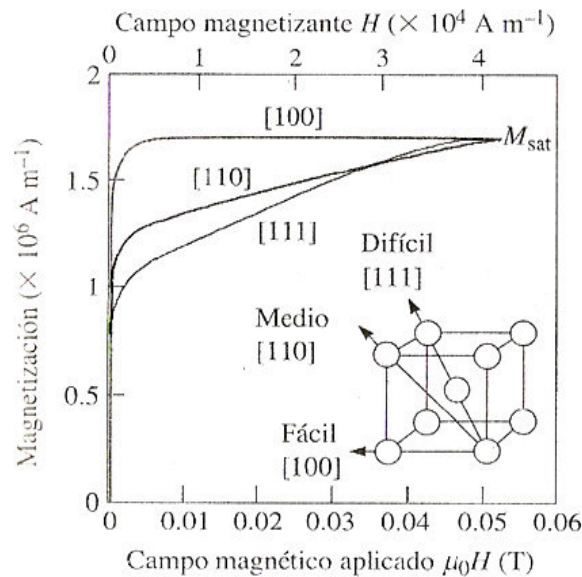


Figura 2.4: Planos paralelos orientados en diferentes direcciones siendo d la distancia interplanar entre estos. Imagen tomada de la referencia [1].

2.2. Materiales cuasicristalinos

Como es sabido existe 14 maneras diferentes de teselar todo el espacio cristalino con la estructuras cúbicas, tetragonal, entre otras [21]. En 1984 se descubrió [17] una estructura ordenada llamada cuasicristales la cual no se podía teselar por alguna de estas estructuras pues algunas simetrías de rotación eran prohibidas. Los cuasicristales se presentan como aleaciones binarias ternarias o cuaternarias, las cuales presentan propiedades físicas que los diferencia de forma clara de los materiales cristalinos y amorfos. Estos materiales aparecen dentro de un rango de concentración muy reducido [25] en comparación de los materiales cristalinos y amorfos [26] lo que indica que una pequeña variación en las concentraciones puede degenerar en un sistema cristalino o amorfo.

2.3. Materiales amorfos

Estos tipos de materiales se caracterizan por no tener ni simetría de rotación ni de traslación, solo se puede encontrar orden de corto alcance (Short long order, *SRO*). A estos tipos de materiales también se les puede llamar *líquidos sobre enfriados*. En estos materiales es imposible aplicar el concepto de redes cristalográficas y celdas cristalinas para poder teselar todo el espacio pues no contienen una estructura cristalina definida (véase la figura 2.5). A causa de esto estos materiales tienen diferentes propiedades como buena resistencia a la deformación plástica, alta ductilidad, alta permeabilidad magnética, bajo campo coercitivo, entre otros [20]. Las propiedades físicas de estos materiales van a depender de la técnica que se use para obtenerlos. Algunas de estas técnicas convencionales son *melt spinning*, *vapor quenching*, *sputtering* y mecano-síntesis. Una de las primeras técnicas es *melt spinning* la cual consiste en la solidificación rápida del estado líquido al estado amorfo requiriendo una tasa de enfriamiento del orden de 10^4 a 10^8 K/s [35]. Las aleaciones obtenidas por esta técnica pueden ser fragmentos de lingotes en la composición deseada. *Vapor quenching* consiste en el congelamiento del vapor para lo cual necesita altas tasas

de enfriamiento, en el orden de 10^{10} K/s, reduciendo rápidamente la movilidad atómica del material depositado en un sustrato frío. *Sputtering* también llamado pulverización catódica consiste de un par de electrodos en presencia de un gas inerte (encontrándose el blanco en el cátodo). Se aplica entre ellos una diferencia de potencial alta tal que los electrones arrancados del blanco son depositados en el ánodo formando islas de nucleación hasta que forman una película.

En cuanto a la mecano-síntesis, la cual se emplea en el siguiente trabajo, consiste en lograr la síntesis del material en estado sólido a partir de polvos elementales sin necesidad de hacer un cambio brusco de la temperatura por lo que es posible extender los límites de la solubilidad de los polvos reactantes. Por ello es posible obtener fases metaestables con un alto tiempo de relajación. Esta técnica tiene la ventaja que su costo de producción es bajo, lo cual permite la producción en masa de aleación con fines industriales.

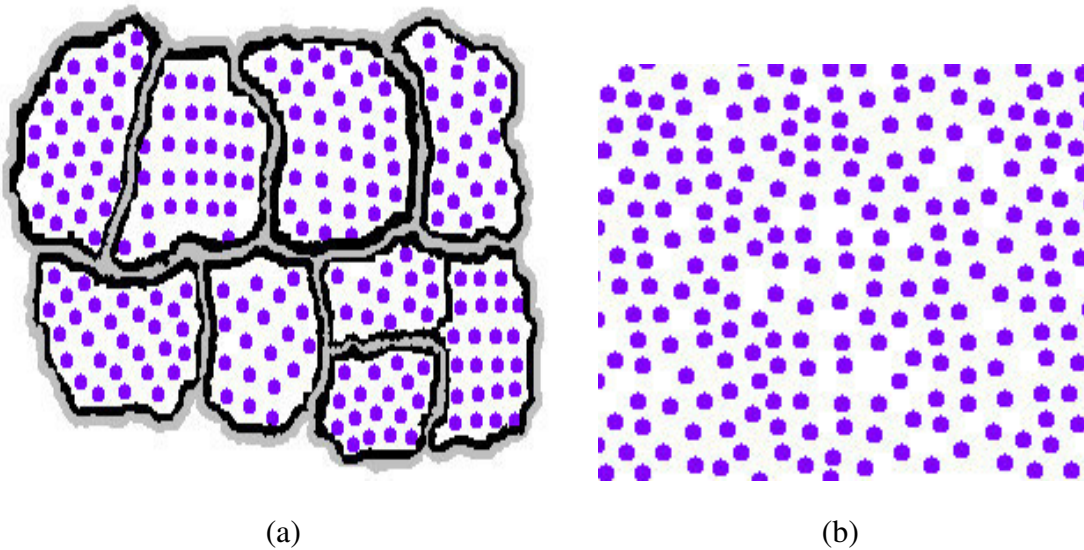


Figura 2.5: Se observa claramente las estructuras ordenadas y desordenadas: (a) El policristal contiene granos dentro de los cuales los átomos están ordenados. (b) No se observa orden a largo alcance solo presentan orden local.

2.4. Sistema Fe-Zr

El sistema Fe-Zr a sido ampliamente investigado y discutido por diferentes autores motivo por el cual se han propuestos diferentes modelos y técnicas para distintas concentraciones con el fin de analizar las propiedades estructurales y magnéticas de este sistema binario [11, 27, 28, 29]. Las diferentes estructuras cristalinas que se forman para diferentes concentraciones es apreciable en el diagrama de fases publicado en el año 2007 por Stein [9] (véase la figura 2.6).

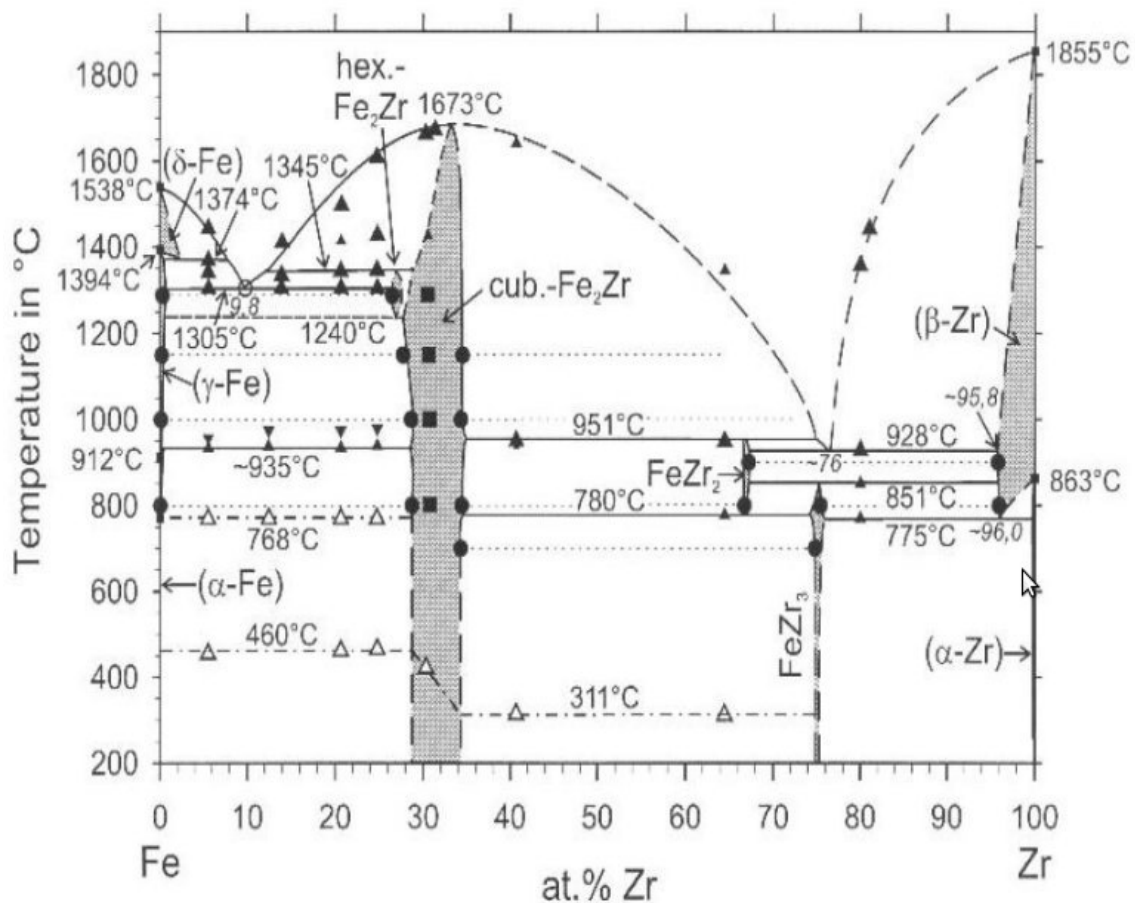


Figura 2.6: Diagrama de fase del sistema Fe-Zr: Imagen tomada de Stein [9].

Sin embargo, existe mucha incertidumbre sobre las diferentes estructuras intermetálicas Fe-Zr, especialmente en concentraciones cerca al valor Fe₂₃Zr₆, como lo demuestran los diferentes dia-

gramas de fases propuestos por diferentes autores [8, 9, 11, 12, 25]. La fase $\text{Fe}_{23}\text{Zr}_6$ se considera un cristal de estructura isomorfa a la fase Fe_3Zr . Esta estructura fue encontrada para concentraciones de 20 a 45 wt % Zr después de hacer un tratamiento térmico a la muestra a una temperatura de 1250-1450⁰C por un tiempo aproximado de 80 horas [8]. Sin embargo, Kripyakevich [26] mostró que existía una mucha mejor correlación de la fase $\text{Fe}_{23}\text{Zr}_6$ con la estructura tipo $\text{Mn}_{23}\text{Th}_6$.

La existencia de la fase $\text{Fe}_{23}\text{Zr}_6$ ha sido confirmada recientemente en muestras después de haber hecho un recocido sobre la muestra Fe_3Zr por 14 horas a una temperatura de 1100⁰C. Además, también se han propuesto diferentes temperaturas de recocido para concentraciones altas de hierro donde la presencia de la fase $\text{Fe}_{23}\text{Zr}_6$ va aumentando conforme aumenta la temperatura [8].

Sobre la fase Fe_2Zr isomorfa con MgCu_2 , puede ser obtenida dentro del rango de 65.7 a 72.3 at. % Fe a 1673⁰C. La fase Fe_2Zr es ferromagnética con una temperatura de Curie que va decreciendo desde 475⁰C a 310⁰C conforme va aumentando el contenido de Zr [9]. Adicionalmente, existen muchos trabajos que corroboran los dos fases. Las fases intermetálicas mencionadas anteriormente son una estructura del tipo fase laves [27], las cuales a diferentes temperaturas y composición pueden coexistir.

La importancia de conocer las diversas estructuras que se forman en el sistema a determinadas concentraciones y temperaturas se debe a las diferentes propiedades que se pueden observar. El sistema Fe-Zr, para concentraciones altas de circonio es un material que se puede emplear en la industria nuclear [7]

Al contrario, para concentraciones ricas en Fe, la aleación presenta interesantes propiedades magnéticas las cuales dependerán de la estructura electrónica dentro del material. Si bien un material amorfo se caracteriza por tener un desorden estructural ello no necesariamente implica

que el material no presente magnetismo. Como ya se ha mencionado en esta tesis, las aleaciones amorfas Fe-Zr han venido siendo muy investigadas en estas últimas décadas a causa de sus peculiares comportamientos magnéticos. Así, diferentes autores han propuesto distintos diagramas de fases magnéticos para el sistema Fe-Zr. En la figura 2.7 se puede observar el comportamiento magnético del material para diferentes concentraciones de Fe y Zr.

Para cantidades altas de Fe, diversos autores remarcan que el sistema presenta interesantes anomalías magnéticas. Es así cálculo del diagrama de fase magnético propuesto por M.Yu y Kakehashi [29] muestra una anomalía para altas concentraciones de Fe debido a la transición de la fase ferromagnética a la fase vidrio de espín y viceversa (vidrio de espín reentrante). Distintos autores han tratado de explicar este fenómeno considerando que ello es debido a la interacción entre la interacción ferromagnética de corto alcance y la interacción antiferromagnética de largo alcance [30, 31, 32], lo cual es inducido por el desorden estructural en el sistema, además de la variación de Zr.

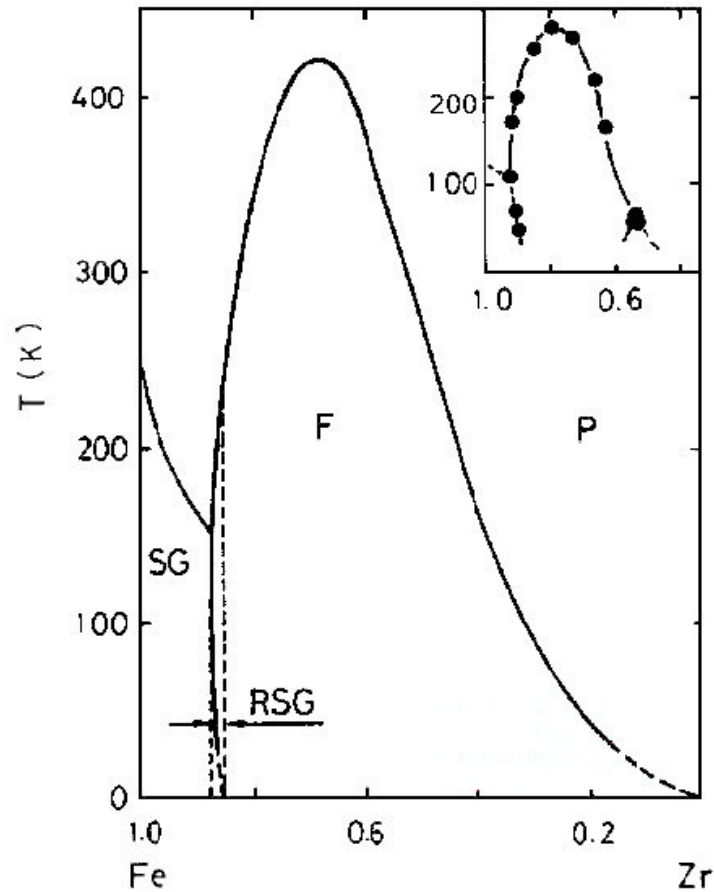


Figura 2.7: Diagrama de fase magnética de aleaciones amorfas Fe-Zr. Imagen tomada de Kakehashi [29].

Mecano-síntesis

La técnica de mecano síntesis surge con el obtener aleaciones en turbinas de gas [4]. No hasta 1983 que la mecano-síntesis fue empleada para la obtención de $\text{Fe}_{60}\text{Nb}_{40}$. También Lee y colaboradores [33] estudiaron el cambio de la fase estructural y magnética en las aleaciones $\text{Fe}_{1-x}\text{Zr}_x$ ($x=0.1, 0.25$ y 0.5) empleando para ello la técnica de mecano-síntesis.

Actualmente la mecano-síntesis es una técnica muy utilizada para sintetizar materiales en frío sin pasar por los puntos altos de fusión [34]. La energía que obtiene el contenedor es transmitida a

la muestra (a través de las billas de acero) produciendo deformación plástica y difusión atómica. Al aplicar esta técnica existen diversos factores que influyen en el proceso de obtención de la fase deseada tales como : tipo de molino, tipo de contenedor, tipo y tamaño de las billas, frecuencia de vibración del molino, relación entre el peso de las billas y la cantidad de muestra, temperatura durante el proceso de molienda, atmósfera durante la molienda, entre otros [35].

Existen distintos tipos de molino empleados en la mecano-síntesis los cuales se diferencian en su capacidad. En este sentido el molino vibratorio y planetario se usan para producir grandes cantidades de muestra [36], mientras que el molino por vibración SPEX 8000 (Shaker Mixer-mills), usado en esta tesis, se usa para producir pequeñas cantidades de muestra [37]. (véase el cuadro 2.1).

Cuadro 2.1: Capacidades de los diferentes tipos de molino

<i>Tipo de molino</i>	<i>Peso de la muestra</i>
<i>Molino por desgaste</i>	0.5-100 kg
<i>Molino planetario</i>	Hasta 1 Kg
<i>Molino vibratorio</i>	Hasta 20 g

Los cambios microestructurales y morfológicos de la muestra necesariamente van a depender del tipo de mezcla que se quiera sintetizar. Así podemos mencionar los sistemas *dúctil/dúctil*, *dúctil/frágil* ó *frágil/frágil*. De estos sistemas el más completo que permite observar por los estadios por los que pasa la mezcla al ser sintetizada es el *dúctil/dúctil* [31, 35]. Al inicio de esta mezcla, debido a la alta frecuencia de vibración inducida por el molino, las partículas son sometidas a una trituration continua por el impacto repetitivo entre las billas y las paredes del contenedor. Luego, se va generando la soldadura en frío, formándose así múltiples laminas combinadas a partir de los componentes iniciales (aglomerados laminares llamados *compositos*). Después debido a la fatiga, las partículas inician su fracturación aumentando las distancias interlaminares de los

aglomerados y aumentado los defectos de la red. Ello a la vez produce la difusión atómica de los átomos (véase la figura 2.8).

Además, vale la pena mencionar que la técnica mencionada se obtiene materiales fuera del punto de equilibrio con un largo tiempo de relajación. Las aleaciones que se pueden formar con esta técnica son muy variados como las aleaciones amorfas, los cuasicristales y por último las aleaciones nanoestructuradas [31].

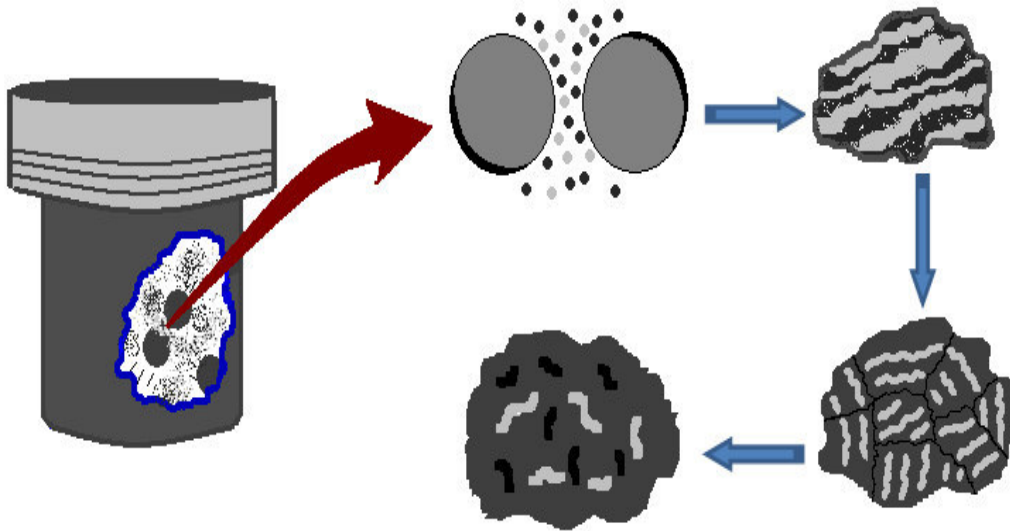


Figura 2.8: Descripción esquemática del proceso de sintetización de la muestra por molienda mecánica a partir de polvos elementales.

Capítulo 3

Arreglo experimental

Existe mucha incertidumbre en la comprensión del sistema Fe-Zr como lo demuestran los distintos diagramas de fases propuestos por diferentes autores, sobre todo en la regiones ricas en hierro, motivo por el cual diversos autores han aplicado distintas técnicas de sintetización para estudiar las distintas propiedades magnéticas y estructurales que estas generan. Así, debido a la controversia sobre la formación y estructura del intermetálico $\text{Fe}_{23}\text{Zr}_6$, en este trabajo se sintetiza la aleación FeZr en esta composición por medio de aleación mecánica y luego se analiza su estructura empleando la difracción de rayos X y la espectroscopía Mössbauer.

3.1. Preparación y síntesis

La aleación a estudiar en este trabajo fue preparada en el *laboratorio de Mecano-Síntesis* de la Facultad de Ciencias Físicas de la Universidad Nacional Mayor de San Marcos. La técnica empleada para formar la aleación FeZr es la llamada *aleación mecánica*. Para obtener los porcentajes en masa de cada elemento a sintetizar estos deben de ser pesados con sumo cuidado para mantener la estequiometría deseada. Así, el primer paso es conocer los pesos atómicos (P.at.) de los elementos constituyentes de la aleación Fe-Zr, los cuales están dados en el cuadro 3.1, tal como se ha hecho en trabajos anteriores [17, 28]. Luego se calcula las masas de cada elemento

Cuadro 3.1: Pesos atómicos de los elementos a sintetizar.

<i>Pat.</i>	Fe - Zr
<i>Pat._{Fe}</i>	55.847
<i>Pat._{Zr}</i>	91.224

del sistema $\text{Fe}_{23}\text{Zr}_6$; es decir,

$$m_{Fe} = (\%M_{Fe})m_T \quad (3.1)$$

$$m_{Zr} = (\%M_{Zr})m_T,$$

donde m_T es la masa total a procesar, M_{Fe} y M_{Zr} son los porcentajes en masa correspondiente al Fe y al Zr. Para obtener estos valores es necesario obtener el peso molecular del sistema: este se obtiene realizando los siguientes pasos:

$$PM(\text{Fe}_{23}\text{Zr}_6) = PM_{Fe} + PM_{Zr} \quad (3.2)$$

$$PM(\text{Fe}_{23}\text{Zr}_6) = 23PA_{Fe} + 6PA_{Zr}$$

$$PM(\text{Fe}_{23}\text{Zr}_6) = (23/29)100\%(55,847) + (6/29)100\%(91,224)$$

$$PM(\text{Fe}_{23}\text{Zr}_6) = 4428,6671 + 1888,3368$$

$$PM(\text{Fe}_{23}\text{Zr}_6) = 6317,009.$$

Entonces, el porcentaje en peso de cada elemento es

$$\%M_{Fe} = (4428,6671/6317,009) \times 100\% = 70,107\%$$

$$\%M_{Zr} = (1888,3368/6317,009) \times 100\% = 29,892\%$$

Reemplazando los valores de M_{Fe} y M_{Zr} en la ecuación 3.1 se obtiene la masa de cada elemento a sintetizar; es decir,

$$m_{Fe} = 70,107m_T$$

$$m_{Zr} = 29,892m_T$$

Luego de pesar cada elemento, ambos se juntan para ser sintetizados (molidos) en el sistema vibratorio de alta frecuencia *SPEX 8000 MIXER/MILL* fabricado por SPEX CertPrep. Así, los polvos se introducen en un contenedor cilíndrico de acero inoxidable endurecido de base plana junto con billas de acero inoxidable. Vale la pena recalcar que la muestra en polvo y las billas deben de estar en proporción geométrica antes de ser ingresadas al contenedor en un ambiente saturado de argón. En la figura 3.1 se observa con más claridad lo indicado.

Debido a la alta energía generada por la alta frecuencia del equipo, las billas impactan con el material de forma puntual y localizada logrando la deformación plástica, la fractura y soldadura de la muestra. Externamente el sistema (equipo, contenedor, muestra) es enfriado por un ventilador convencional con la finalidad de evitar los cambios de fase estructural a causa del aumento de temperatura generado por el impacto continuo de las billas con el contenedor. Para poder monitorear el cambio estructural y magnético de la muestra durante el proceso de molienda es necesario retirar una cantidad mínima de muestra (≈ 30 mg cada 30 minutos para no variar apreciablemente la relación en masa muestra/billas) en un ambiente saturado de argón (para evitar la oxidación) y analizar su estructura atómica [38, 39].

Así, de un total de masa de 5.1719gr, pesada en una balanza electrónica con precisión de ± 0.005 mg, la masa correspondiente al Fe (99.5 % pureza) es 3.625gr y, la correspondiente al Zr (99.7 % pureza) es 1.546gr. Además, como se desea una relación en masa de billas de acero y



Figura 3.1: Equipo de molienda SPEX 8000 necesario para lograr la sintetización de los elementos reactantes (izquierda). Contenedor de acero inoxidable y billas de acero (derecha).

muestra de 8:1, se ingresa en el contenedor un total de 5 billas de acero junto con las cantidades de masa de los elementos a sintetizar. Luego el contenedor se coloca en el equipo de molienda *SPEX 8000* para dar inicio a la mecanosíntesis. El monitoreo de la muestra durante el proceso de molienda se realiza retirando muestra a 1,3,6,9 y 12 horas para analizarlo por difracción de rayos X y espectroscopía Mössbauer de transmisión.

3.2. Técnicas de caracterización

3.2.1. Difracción de rayos X

La técnica de Difracción de Rayos X es ampliamente usada para determinar si la muestra tiene un orden estructural periódico o cuasiperiódico (material cristalino o cuasicristalino). En el caso de un material amorfo la información es limitada debido a que este sistema no presenta periodicidad (no cumple con el teorema de Bloch [1]). Así los difractogramas observados en una muestra amorfa se caracterizan por presentar picos de difracción con un ensanchamiento notable

debido a la interferencia no constructiva que realizan los rayos difractados. Lo contrario sucede en los difractogramas de las muestras cristalinas; en ellas se observan picos de difracción bien definidos debido al orden que presentan sus átomos. Por ello en estos materiales se pueden aplicar conceptos de cristalografía para obtener el tipo de orden estructural (red de Bravais) que posee el material. En la figura 3.2.2 se pueden apreciar dos tipos de difractogramas pertenecientes a una muestra amorfa y cristalina.

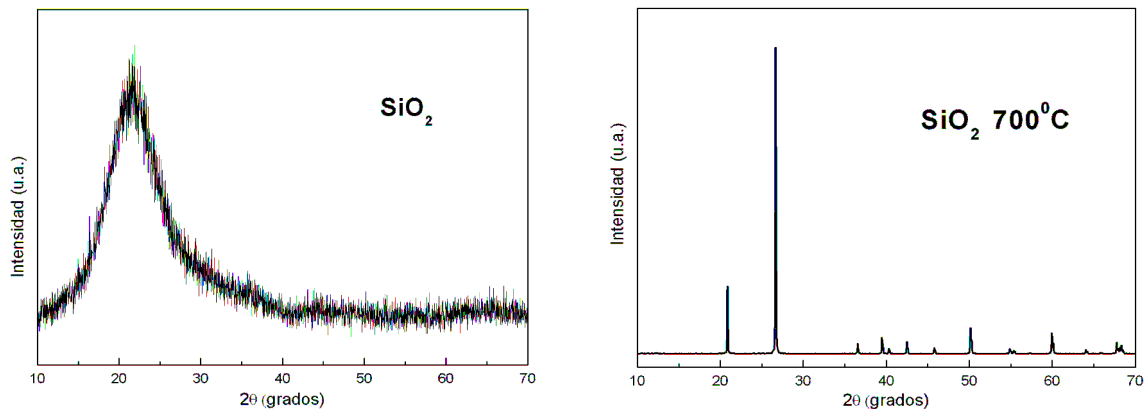


Figura 3.2: Difractogramas característicos perteneciente al sistema SiO_2 (a temperatura de ambiente) (a) y a 700°C . (b) Los datos han sido obtenidos con el equipo Bruker D8 Focus del laboratorio de Rayos X de la UNMSM.

La explicación de la interacción de los rayos con la materia fue explicado por Bragg y descrita matemáticamente a través de la relación: :

$$m\lambda = 2d\sin\theta_B, \quad (3.3)$$

donde λ es la longitud de la onda de la radiación incidente, d es la distancia interplanar correspondiente a una familia de planos cristalinos, θ_B es el ángulo de incidencia de la radiación y m es el número entero que representa el orden de la reflexión.

Los picos de difracción de las muestras analizadas en algunos casos pueden verse ensanchados a causa de la variación del tamaño de grano de la muestra. La ecuación que relaciona estas

cantidades es conocida como la ecuación de Scherrer [17, 40] y matemáticamente se expresa como:

$$t = \frac{K\lambda}{B\cos\theta_B}, \quad (3.4)$$

donde λ es la longitud de onda de los rayos X, utilizados, θ_B es el ángulo de difracción de Bragg, B es el ancho medio de la intensidad máxima y k es una constante adimensional que varía en el rango de 0.89 - 1.39 dependiendo de la geometría del material estudiado. Para el presente estudio se ha tomado $k = 9$. Para mayores detalles de la deducción de la fórmula de Scherrer puede revisar la referencia [17].

Geometría del equipo

La configuración más usada por los equipos de difracción de rayos X es la geometría de Bragg Brentano correspondiente al difractómetro Bruker modelo D8 Focus que se encuentra en la Facultad de Ciencias Físicas de la UNMSM. El equipo consta de un ánodo de Cu sometido a una corriente de 40mA y a una diferencia de potencial igual a 40kV. Además se cuenta con un monocromador de grafito que permite seleccionar los K_α , cuya longitud de onda es $\lambda = 1.5406$ Å. [17].

3.2.2. Espectroscopía Mössbauer

Este efecto tiene como fundamento el efecto Mössbauer descubierto por Rudolf Mössbauer en 1958 [41]. Este efecto ha permitido el desarrollo de la espectroscopía Mössbauer que es una herramienta que permite determinar estructuras locales a los átomos Mössbauer. Así mediante esta técnica es posible determinar las interacciones hiperfinas del átomo resonante para lo cual es necesario considerar al núcleo como una carga puntual, sin embargo el núcleo atómico tiene un tamaño finito, una distribución de carga no esférica y momentos magnéticos intrínsecos, por

lo que el Hamiltoniano de interacción entre el núcleo y su entorno puede ser escrito como [35]:

$$H = E_0 + E_1 + M_2 \quad (3.5)$$

E_0 es la denominada interacción monopolar, depende de la energía cinética y potencial coulombiana, esta entre los electrones y el núcleo, esta interacción realiza un corrimiento de energía (sin alterar degeneraciones) debido a la presencia de los electrones y que penetran el volumen nuclear. E_1 corresponde a la interacción cuadrupolar eléctrica es causada por el campo eléctrico generado por sus propios electrones y los electrones vecinos sobre el núcleo de forma no esférica. M_2 se refiere al acoplamiento entre el momento dipolar magnético nuclear y un campo magnético efectivo en el núcleo. En la figura 3.3 se pueden apreciar el espectro correspondiente a un desdoblamiento cuadrupolar y al campo hiperfino magnético.

De estas interacciones se pueden determinar los siguientes parametros Mössbauer [4, 35]:

Corrimiento isomérico (δ) Este efecto es producido por la interacción electrostática entre la distribución de carga electronica del orbital tipo s y la carga nuclear del átomo resonante. La información del espectro Mössbauer puede correlacionarse con el estado de oxidación del átomo Mössbauer. Si el corrimiento es negativo la densidad electrónica de los electrones tipo s es mayor en la fuente que en el absorbente.

Desdoblamiento cuadrupolar (Δ) Se llama así a la deformación del átomo resonante debido al gradiente del campo producido por la distribución de carga alrededor del núcleo Mössbauer. Una de la información brindada por esta interacción es la distorsión de la red cristalina del átomo resonante.

Campo magnético hiperfino (B_{hf}) Es producto de la interacción del momento dipolar del átomo resonante y y el campo magnético producido por su entorno. La información brindada por esta

interacción es el comportamiento magnético.

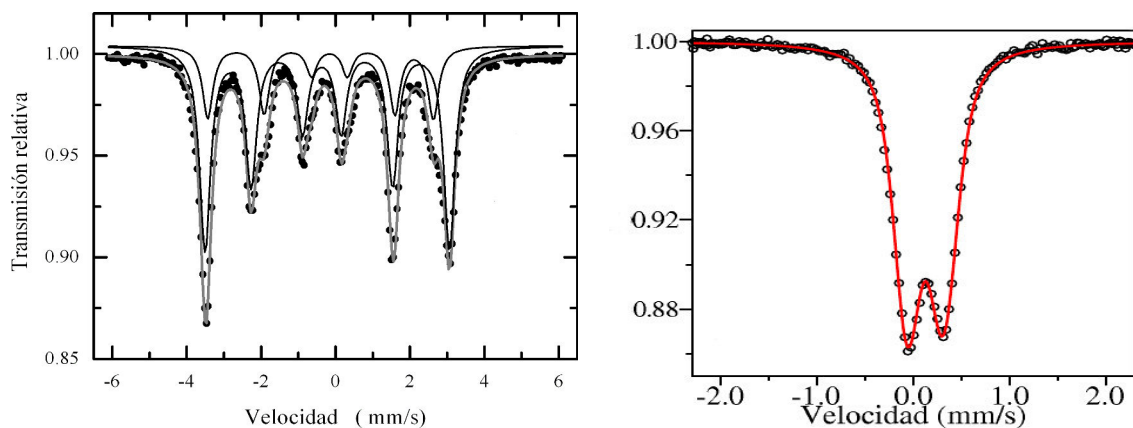


Figura 3.3: Espectros Mössbauer a temperatura de ambiente (a) doblete asimétrico producto del desdoblamiento cuadrupolar [17]. (b) sexteto producto del campo magnético hiperfino [28], ambas muestras presentan corrimiento isomérico.

Condiciones de medida y de ajuste

Las medidas de los espectros se realizaron en la Facultad de Ciencias Físicas de la UNMSM, el equipo empleado corresponde a un espectrómetro convencional en la modalidad de transmisión y con fuente de radiación de ^{57}Co inmersa en una matrix de rodio. Los espectros fueron analizados con el modo de ajuste DIST del programa NORMOS [17].

Capítulo 4

Resultados y discusión

En la figura 4.1 se muestra la evolución de los difractogramas de rayos X de las muestras obtenidas a diferentes tiempos de molienda durante el proceso de MS. Inicialmente, a cero horas (mezcla homogénea de los componentes) se observa los picos característicos de α -Fe (JCPDS N°06-0696, grupo espacial Im-3m, simetría cúbica, parámetro de red $a=2.8664 \text{ \AA}$) y Zr (JCPDS N°05-0665, grupo espacial P63/mmc, simetría hexagonal, parámetros de red $a=3.2320 \text{ \AA}$ y $c=5.1470 \text{ \AA}$); cuyas posiciones angulares nos servirán como base de comparación del cambio estructural de la muestra durante el proceso de MS. Luego, para 1h de molienda los picos de difracción correspondiente al Zr sufren una notoria disminución comparados con aquellos correspondiente a la muestra de 0 h, al contrario de la fase de α -Fe donde se aprecia que su correspondiente pico principal ($2\theta \approx 45^\circ$) disminuye ligeramente y presenta mayor ensanchamiento. Para tiempos mayores a 3 h solo es apreciable la presencia del pico principal correspondiente al α -Fe el cual va disminuyendo en intensidad y se va ensanchando a medida que se incrementa el tiempo de molienda. Adicionalmente, es interesante observar que a partir de 6 h de molienda aparece una fase amorfa (caracterizada por un halo ancho de baja intensidad), centrada entre 35° y 42° e identificada como $\text{Fe}_{23}\text{Zr}_6$ y, además, a 12 h aparece un pico ancho ubicado en $2\theta \approx 34^\circ$ el cual estaría asociado a una solución sólida α -Fe(Zr). Los cambios microestructurales de las muestras a diferentes tiempos de molienda, comparados con la muestra inicial (0 h), son debido a la inter-

difusión entre los átomos de Fe y Zr lo cual provoca la destrucción parcial del orden estructural de largo alcance de las fases iniciales Fe (BCC) y Zr (HCP), induciendo el crecimiento de una fase desordenada $\text{Fe}_{23}\text{Zr}_6$ (a partir de 6 h) y una fase intermetálica de baja cristalinidad (solución sólida) $\alpha\text{-Fe}(\text{Zr})$ a 12 h (véase la figura 4.2). Diversos trabajos de investigación realizados en otras concentraciones de Fe muestran resultados similares [15].

Con el fin de estudiar la evolución del tamaño promedio de grano, $\langle D \rangle$, a diferentes tiempos de molienda (0, 1, 3, 6, 9 y 12 h) se utilizó la fórmula de Debye Scherrer [17] en la posición angular $2\theta = 44.6^\circ$ correspondiente al plano (110) de la fase cristalina del $\alpha\text{-Fe}$ remanente. Los resultados se muestran en la figura 4.3. Allí se observa la disminución de los granos cristalinos desde un tamaño promedio de 130 nm hasta 9 nm después de 12 horas de molido.

En la Figura 4.4 se muestra la evolución de los espectros Mössbauer durante el proceso de MS. Para el ajuste de los mismos se tomó en consideración los siguientes criterios: una distribución cuadrupolar de sitios no equivalentes relacionados a un fase amorfa paramagnética $\text{Fe}_{23}\text{Zr}_6$, tal como es reportado en varios trabajos [43, 15, 28, 44], dos sitios magnéticos (sextetos): el primero relacionado al $\alpha\text{-Fe}$ remanente y el segundo a la formación de una solución sólida de $\alpha\text{-Fe}(\text{Zr})$. Los parámetros hiperfinos obtenidos (corrimiento isomérico $\langle \delta \rangle$, desdoblamiento cuadrupolar $\langle \Delta \rangle$, campo magnético hiperfino B_{hf} , ancho de línea $\langle \Gamma \rangle$) para cada tiempo de molienda se indican en la Tabla 4.1.

El espectro de cero horas (0 h) corresponde al $\alpha\text{-Fe}$ puro sin reaccionar. A medida que el tiempo de molienda aumenta, el área del sexteto inicial disminuye y, simultáneamente, empieza a aparecer en la parte central del espectro un doblete asimétrico, el cual está relacionado a una fase amorfa paramagnética $\alpha\text{-Fe}_{23}\text{Zr}_6$. A las 6 horas de molido la presencia del sexteto ha disminuido notablemente, indicando la presencia de una pequeña cantidad de $\alpha\text{-Fe}$ remanente sin reaccionar. Esto está de acuerdo con los resultados observados en el difractograma de rayos X de la Figura 4.1. No obstante, también, se logra identificar la solución sólida $\alpha\text{-Fe}(\text{Zr})$ que no es detectado en su correspondiente difractograma de rayos X. Esta aparente contradicción podría ser a causa de dos factores. Primero, la técnica de EMT es más sensible a los cambios del entorno local del

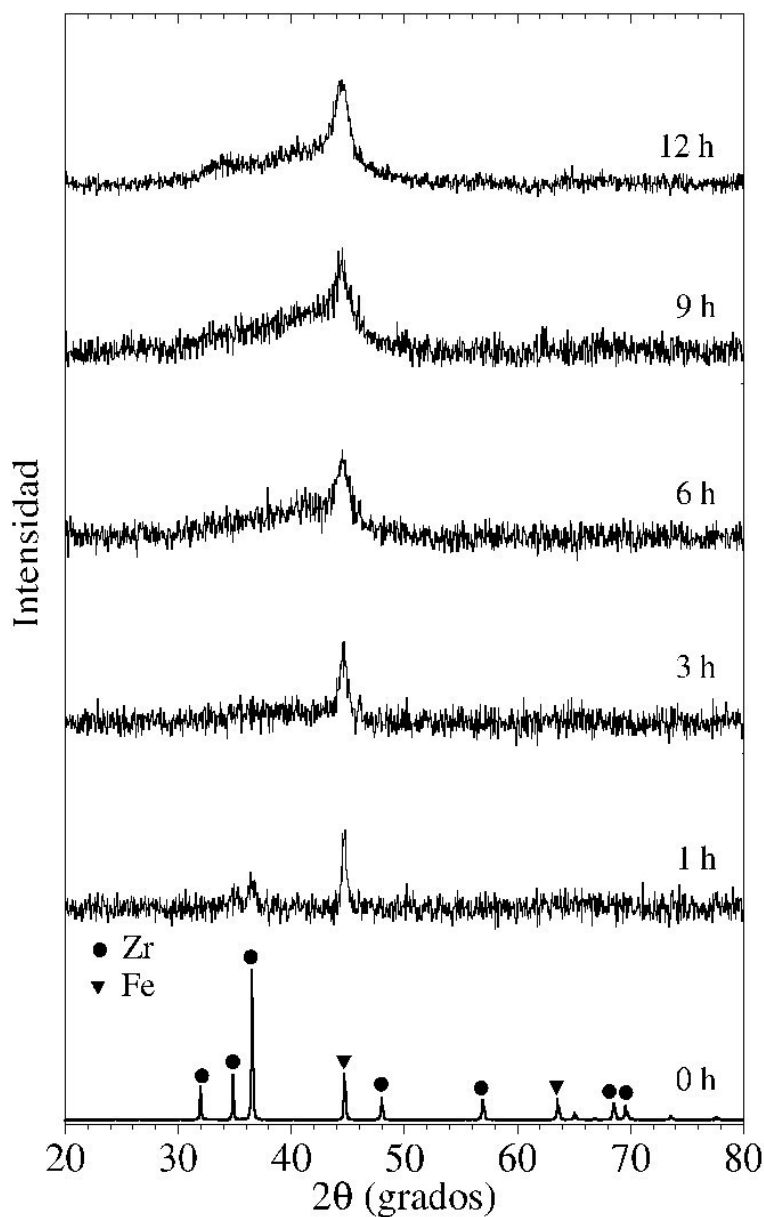


Figura 4.1: Difractograma de rayos X de la muestra $\text{Fe}_{23}\text{Zr}_6$ a diferentes tiempos de molienda durante el proceso de MS.

átomo de Fe; y segundo, la concentración de dicha solución sólida estaría muy por debajo del nivel de detección de la técnica de DRX. Además, los picos característicos de esta fase estarían siendo solapados por la fase amorfa $\text{Fe}_{23}\text{Zr}_6$. Esto último es corroborado con la muestra a 12 h, tanto por DRX como por EMT, en donde la solución sólida $\alpha\text{-Fe(Zr)}$ es más pronunciada con

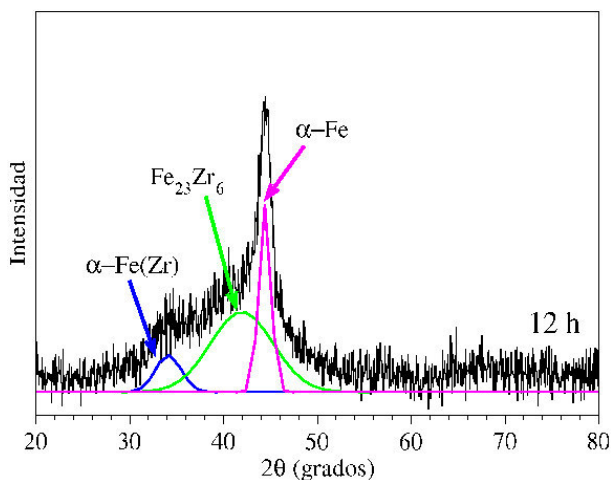


Figura 4.2: Difractograma de rayos X de la muestra molida 12 horas en donde se evidencia las fases amorfa $\text{Fe}_{23}\text{Zr}_6$, intermetálica $\alpha\text{-Fe}(\text{Zr})$ y remanente $\alpha\text{-Fe}$. Cada fase fue ajustada con una curva gaussiana para una mejor representación.

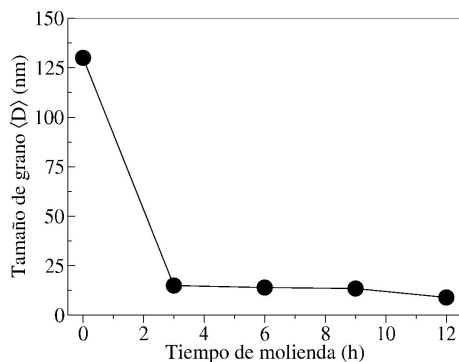


Figura 4.3: Evolución del tamaño de grano promedio del $\alpha\text{-Fe}$, obtenido por la fórmula de Debye Scherrer.

una área de 35.24 %.

Si bien los resultados de difracción de rayos X para la aleación mecánica muestran en todo momento que existe una cantidad de $\text{Fe-}\alpha$ sin reaccionar en una matriz amorfa, los espectros Mössbauer dan una observación adicional. A 6 horas, sugieren la presencia de una estructura

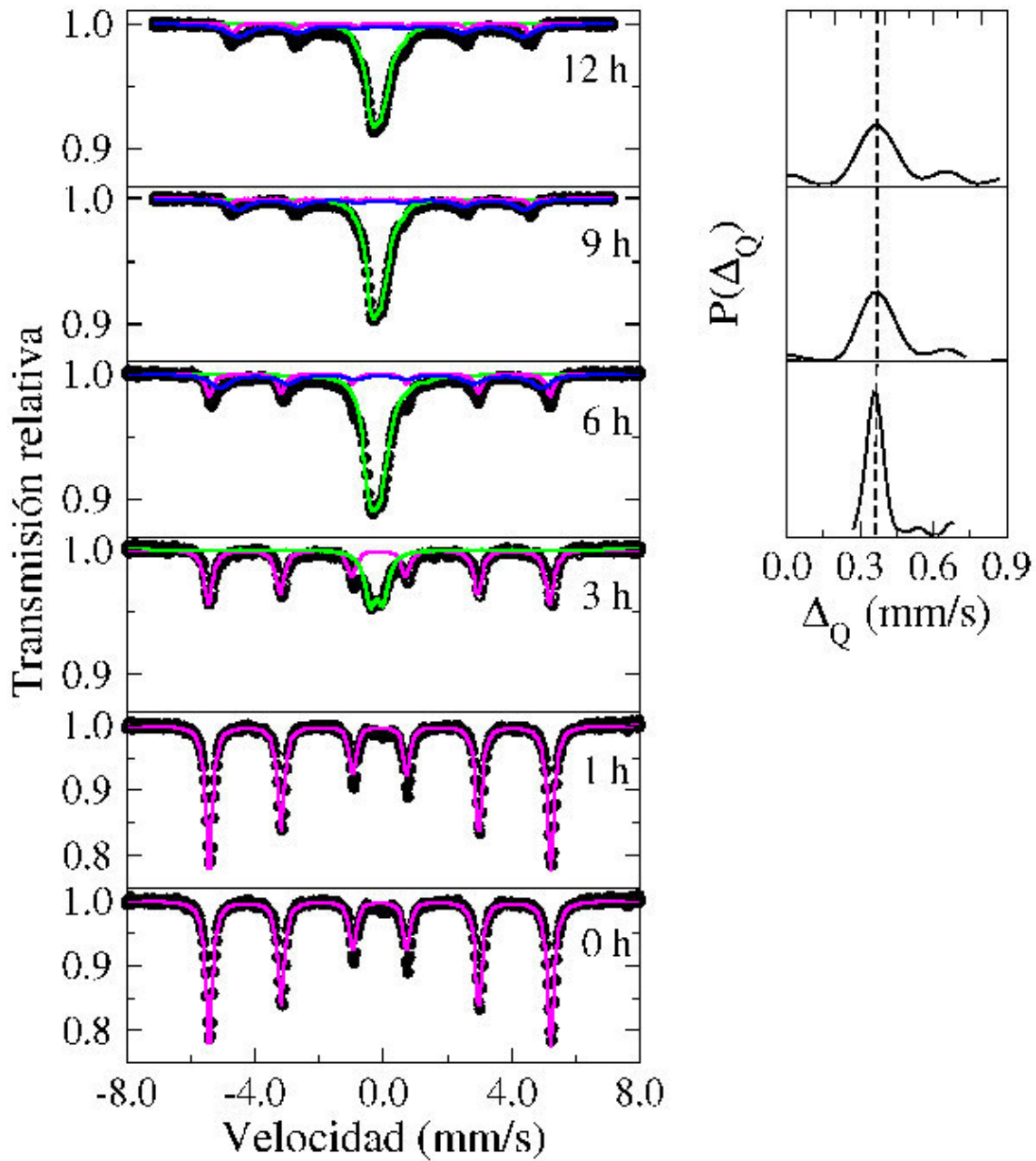


Figura 4.4: Evolución del espectro Mössbauer de la muestra con composición nominal $\text{Fe}_{23}\text{Zr}_6$ en función del tiempo de molienda. Las correspondientes distribuciones cuadrupolares, $P(\Delta_Q)$, son mostradas a la derecha de cada espectro.

intermetálica $\alpha\text{-Fe}(\text{Zr})$ cuyo valor de corrimiento isomérico $\langle\delta\rangle$ y campo hiperfino B_{hf} apreciados en la figura 4.5 son bastantes alejados de los de $\text{Fe-}\alpha$ lo cual da evidencia que existe una

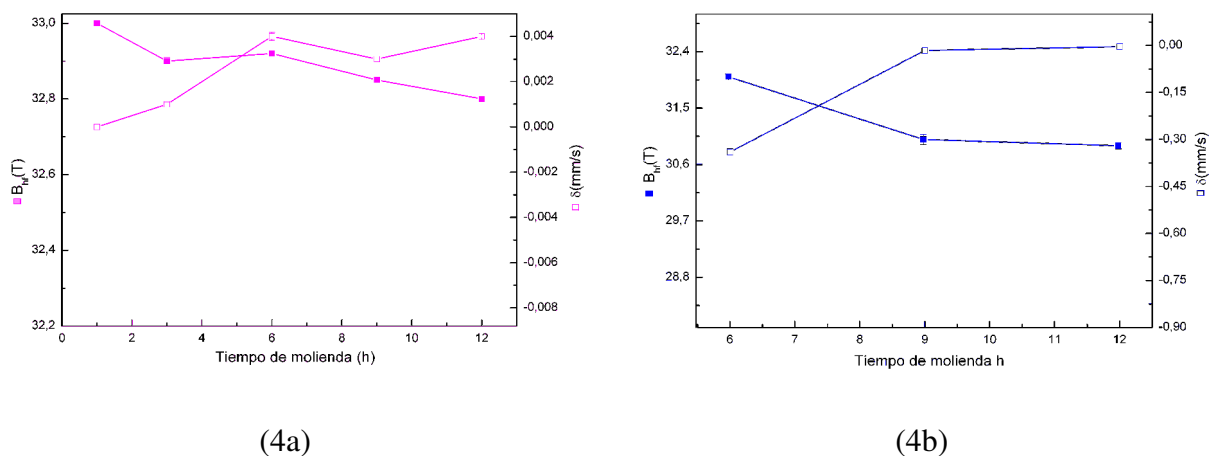


Figura 4.5: Variación de los parámetros hiperfinos B_{hf} (campo hiperfino) y $\langle\delta\rangle$ (corrimiento isomérico) conforme avanza el tiempo de molienda tanto para el Fe- α (a) como para solución intermetálica α -Fe(Zr) (b).

interdifusión atómica entre los átomos del Fe y Zr. A partir de las 9 horas el aumento del campo hiperfino B_{hf} para la solución sólida nanocrystalina Fe(Zr) y la disminución del campo hiperfino correspondiente al Fe- α se da a causa que los átomos del Zr (paramagnético) están ocupando los sitios de los átomos del α -Fe (ferromagnético). Comparando con el valor del campo hiperfino de J. Medina [28] a 12 horas prácticamente α -Fe ha reaccionado completamente con el Zr desapareciendo el campo magnético perteneciente al α -Fe lo cual evidencia la difusión de dichos átomos es más rápida para pequeñas cantidades de α -Fe en comparación con la de esta tesis en donde a 12 horas el campo hiperfino del Fe- α es de 32.36 T.

Con respecto a los parámetros hiperfinos mostrados en la tabla 4.1, se observa que a diferentes horas de molienda el valor del corrimiento isomérico, $\langle\delta\rangle$, correspondiente al α -Fe se mantiene casi constante lo cual indica que el campo cristalino creado por su entorno varía debido a la interdifusión de los átomos de Fe y Zr generado por la alta energía que se les transmitió durante el proceso de MS. Esta variación sólo se da en forma parcial ya que sigue manteniendo los valores

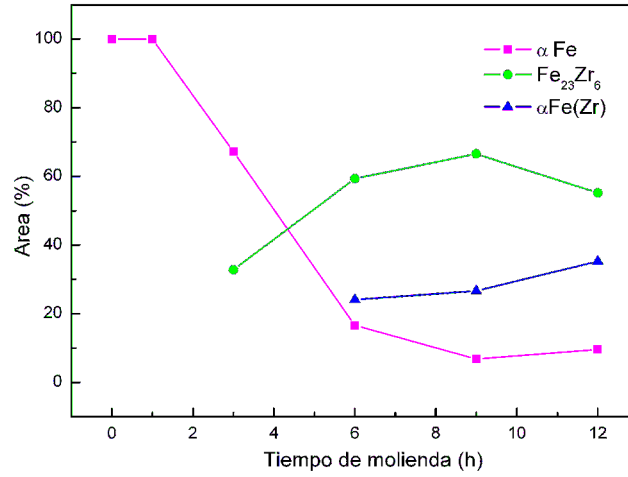


Figura 4.6: Variación de las áreas de absorción para la distribución amorfa, y los sitios cristalinos de Fe- α y Fe(Zr) para los diferentes tiempos de sintetización.

del campo hiperfino, B_{hf} , en el rango de 32 a 33 T que corresponde al α -Fe.

El valor del desdoblamiento cuadrupolar $\langle\Delta\rangle$ de la fase amorfa a- $\text{Fe}_{23}\text{Zr}_6$ es muy próximo a los reportados por J.S. Garitaonandia y colaboradores [15] y Peña y colaboradores [50] (0.37 mm/s - 0.40 mm/s) en las composiciones $\text{Fe}_{75}\text{Zr}_{25}$ y Fe_2Zr , respectivamente; pero, diferente a los valores mostrados por Concas [43] en la composición Fe_2Zr . Adicionalmente, el área de absorción correspondiente a esta fase se incrementa con el tiempo de molienda hasta alcanzar el 55.2 % después de 12 h; por lo que, también es detectado por DRX. Además, es notorio que para tiempos mayores a 6 h las distribuciones cuadrupolares $P(\Delta)$ tienden a centrarse alrededor de ~ 0.39 mm/s (véase las líneas discontinuas en la Figura 4.4) debido al cambio continuo del orden de corto alcance de los átomos de Fe.

En la figura 4.6 se observa la variación de las áreas de absorción de rayos gamma de los dos sitios cristalinos magnéticos Fe- α y α -Fe(Zr) además del área correspondiente a la fase amorfa paramagnética a- $\text{Fe}_{23}\text{Zr}_6$, si bien el valor del área correspondiente al Fe- α disminuye en el tiempo

Cuadro 4.1: Parámetros hiperfinos obtenidos desde el ajuste de los espectros Mössbauer a diferentes tiempos de molienda. El corrimiento isomérico esta referido al α -Fe metálico.

Sitios	Parámetros hiperfinos	0 h	1 h	3 h	6 h	9 h	12 h
α -Fe (sexteto 1)	$\delta(mm/s)$	0.000(1)	0.000(1)	0.001(1)	0.004(1)	0.003(1)	0.004(1)
	$B_{hf}(T)$	33.00(1)	33.00(1)	32.90(1)	32.92(1)	32.85(1)	32.80(1)
	$\Gamma(mm/s)$	0.28(1)	0.28(1)	0.27(2)	0.28(1)	0.30(1)	0.32(1)
	Área (%)	100	100	67.19	16.58	6.82	9.59
$Fe_{23}Zr_6$ (doblete)	$\langle\delta\rangle (mm/s)$			-0.096	-0.446	-0.816	-0.816
	$\langle\Delta\rangle (mm/s)$			0.39(2)	0.37(2)	0.38(2)	0.39(2)
	$\langle\Gamma\rangle (mm/s)$			0.42(1)	0.38(1)	0.37(1)	0.37(1)
	$\langle\text{Área}\rangle (\%)$			32.80	59.34	66.54	55.17
α -Fe(Zr) (sexteto 2)	$\delta(mm/s)$				-0.034	-0.016	-0.004
	$B_{hf}(mm/s)$				32.00(1)	31.00(1)	30.90(1)
	$\Gamma(mm/s)$				0.40(1)	0.30(1)	0.40(1)
	Área (%)				24.08	26.64	35.24

se mantiene vigente en toda la aleación corroborando los resultados del corrimiento isomérico y campo hiperfino, existe una componente de Fe- α nanoestructurado sin reaccionar, la disminución de esta componente es a causa del aumento de la formación del sitio α -Fe(Zr) y la componente de la distribución cuadrupolar $\langle\Delta\rangle$ correspondiente a la parte amorfa, haciendo una comparación con la aleación Fe_2Zr [28, 50] donde la componente Fe- α desaparece en las 6 horas para dar parte al aumento de la distribución amorfa y el sitio cristalino llamado Fe(Zr) que en este caso se forma en la primera hora.

En el patrón de difracción de rayos X no se observa la formación de fases espureas, con lo que

se reafirma que el cambio del corrimiento isomérico δ se debe a la variación del número de coordinación del átomo de Fe a causa del ingreso de los átomos de Zr en cualquier sitio de la red estructural correspondiente al átomo resonante.

Los valores de δ difieren de los valores reportados por Pizarro [15] donde la muestra fue sintetizada por aleación mecánica en la composición $\text{Fe}_{75}\text{Zr}_{25}$. Además el corrimiento isomérico muestra un valor muy alejado a los reportados por Ghafari y colaboradores [45] en donde se muestra un valor casi constante para la aleación Fe-Zr obtenida por pulverización catódica en distintas concentraciones. Vale la pena recargar que estos datos no son concordantes con los de Concas y Peña [43, 50] a pesar de que en la formación de la fase $\text{Fe}_{23}\text{Zr}_6$ aparece la fase laves Fe_2Zr con estructura cúbica C15.

Capítulo 5

Conclusiones y perspectivas

5.1. Conclusiones

Las propiedades de las aleaciones Fe-Zr van a depender del tipo de técnica que se utilice para su sintetizado. Para hacer el análisis de las muestras sintetizadas por aleación mecánica se emplea difracción de rayos X y espectroscopía Mössbauer de transmisión. Así, se observa que existe una apreciable cantidad de α -Fe que no reacciona con el Zr pero aún así el tamaño de grano correspondiente a este disminuye conforme aumentan las horas de molienda. Además, debido a la difusión entre los átomos de Fe y Zr se crea un nuevo sitio magnético, como se verifica con espectroscopía Mössbauer. El cambio de las propiedades magnéticas en el material se evidencia a través de la variación de los espectros Mössbauer, que indican el crecimiento de fase amorfa paramagnética. En conclusión, el proceso de molienda mecánica produce una fase α -Fe nanoestructurada y otra fase cristalina de FeZr inmersos ambos en una matriz amorfa de $\text{Fe}_{23}\text{Zr}_6$.

5.2. Perspectivas

Como se ha notado, el proceso de síntesis del material define el producto final que se obtiene. Por ello, sería conveniente comparar estos resultados con otros procedimientos de sintetizado de esta aleación, por ejemplo, con horno de arco. Complementariamente, se ha visto por espectroscopía Mössbauer los cambios en las propiedades magnéticas del material. Por ello, sería interesante realizar medidas de magnetometría de muestra vibrante para monitorear dichos cambios magnéticos.

Bibliografía

- [1] C.Kittel. *Introduction to Solid State Physics*. Jhon Wiley and Sons, New York (1996).
- [2] Uichiro Mizutani. *Introduction to the electron theory of metals*. Cambridge University Press, Cambridge (2001).
- [3] Zbigniew M. Stadnik. *Physical Properties of Quasicrystals*. Springer-Verlag, Berlin (1999).
- [4] C. Rojas. Estudio de la microestructura local y orden de corto alcance en polvos nanoestructurados $(\text{Fe}_x\text{Co}_{100-x})_{75}\text{Si}_{15}\text{B}_{10}$ obtenidos por mecano síntesis. Tesis de maestría, Universidad Nacional Mayor de San Marcos, (2009).
- [5] P. Duwez. *J. Vac. Sci. Technol. B*, **1**, 218-221 (1983).
- [6] B.D. Cullity and C.D. Graham. *Introduction to Magnetic Materials*. Jhon Wiley and Sons, IEEE Press (2009).
- [7] C. Ramos, C. Saragovi, M. Granovsky y D. Arias, *Hyperfine Interactions* **122**, 201 (1999)
- [8] Daniel P. Abraham, James W. Richardson Jr. and Sean M., *Scripta Materialia* **37**, 239-244 (1997).
- [9] F. Stein, M. Palm, G. Sauthoff. *Intermetallics* **12**, 1056-1074 (2005).
- [10] M.S. Granovsky, D. Arias. *Journal of Nuclear Materials* **229**, 29-35 (1996).
- [11] C. Servant, C. Gueneau, I. Ansara. *Journal of Alloys and Compounds* **220**, 19-26 (1995).

- [12] Sylvie Chatain, Bruno Larousse, Claude Maillault, Christine Guéneau, Christian Chatillon, *Journal of Alloys and Compounds* **457**, 157-163 (2008).
- [13] F. Aubertin, U. Gonser, S.J. Campbell, and H.G. Wagner, *Z. Metallkd.* **76**, 237-244 (1985).
- [14] Debabrata Mishra, A. Perumal and A. Srinivasan, *J. Phys.* **41**, 215003 (2008).
- [15] J.S. Garitaonandia, K. Suzuki, J. D. Cashion, E. Goikolea, M. Insausti, F. Plazaola, R. Pizarro, P. Gorria, P. Minguez. *Hyperfine Interact* **165**, 161-165 (2005).
- [16] Donald R. Askeland, Pradeep P. Phulé. *Ciencia e ingeniería de los materiales*. thomson Editores, México (2003).
- [17] M. Pillaca. Estudio de los efectos de la nanoestructuración sobre las propiedades estructurales y magnéticas del cuasicristal icosaédrico $\text{Al}_{64}\text{Cu}_{23}\text{Fe}_{13}$. Tesis de maestría, Universidad Nacional Mayor de San Marcos, (2013).
- [18] C. Servan, C. Gueneau, I. Ansara, *Journal of Alloys and Compounds* **220**, 19-26 (1995).
- [19] N.W. Ashcroft and N.D. Mermin. *Solid state Physics*. Saunders College, Michigan (1976).
- [20] Dubois, *Complex Metallic alloys Presented as smart Materials*. European School in Materials Science, Nancy (2007).
- [21] Landauro, *Influence of spectral fine structure on the electronic transport of icosahedral quasicrystals*. Tesis de doctorado, Universidad tecnológica de Chemnitz, (2002).
- [22] M. Yu, Y. Kakehashi, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **162**, 189-201 (1996).
- [23] R. Pizarro, J. S. Garitaonandia, F. Plazaola, J.M. Barandiarán and J.M. Greneche, *Condens Matter* **12**, 3101-3112 (2000).
- [24] Ch. Hausleitner and Hafner, *Non-Crystalline solids* **144**, 175-186 (1992).

- [25] M. Yaro, Estudio experimental del cuasicristal $\text{Al}_{64}\text{Cu}_{23}\text{Fe}_{13}$ y cálculo de la conductividad electrónica en modelos afines, Tesis de licenciatura, National Universidad Nacional Mayor de San Marcos, Lima, Peru, (2007).
- [26] P.I. Kripyakevich, V.S. Protasov, and E.E. Cherkashin, **Russ. J. Inorg. Chem.** **1**, 151-152 (1965).
- [27] F. Laves. Crystal structure and atomic size. Theory of Alloy Phases, 124, (1956).
- [28] José Medina .Estudio de las fases amorfas y nanocristalinas del sistema Fe_2Zr obtenidas por técnicas de mecano síntesis. Tesis de licenciatura, Universidad Nacional Mayor de San Marcos, (2010).
- [29] M.Yu and Kakehashi, *Materials Science Engineering* **182**, 856-859 (1994).
- [30] K. Fukamichi, T. Goto and Mizutani, *Trans Magn.* **23**, 3590 (1987).
- [31] C. Suryanarayana, *Progress in Materials Science* **46**, 1-184 (2001).
- [32] D.H. Ryan and J.M.D. Coey, *Physical review B* **35**, 8630-8638 (1987).
- [33] S.E. Lee H.Y. Ra T.H. Yim W.T. Kim., *Mat. Sci.* **121**, 179-181 (1995).
- [34] 34 L.Schultz, *Materials Science and Engineering* **97**, 15-23 (1988).
- [35] J.Quispe, Estudio y caracterización de aleaciones amorfas y nanoestructuradas en el sistema $\text{Fe}_{75}\text{Si}_{13}\text{B}_{10}$ inducidas por mecano-síntesis. Master's thesis, Universidad Nacional Mayor de San Marcos, (2005).
- [36] I. Kerr, *Metal Powder Rep.* **8**, 36-48 (1993).
- [37] R.H. Obenauf, R. Bostwick, W. Fithian, M. Destefano and W. Mack., *Spex handbook of sample preparation and handling*. (2002).

- [38] R. Pizarro, J.M. Baradjarán, F. Plazaola, J. Gutierrez, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **203**, 143-145 (1999).
- [39] R. Juárez, J.J. Sunñol, R. Berlanga, J. Bonastre, L. Escoda, *Journal of Alloys and Compounds* **434**, 472-476 (2007).
- [40] B.D. Cullity. *Elements of X Ray Diffraction*. Addison-Wesley, (1965).
- [41] R. L. Mössbauer, *Z. Physik.*, **151**, 124 (1958).
- [42] T.C. Gibb. *Principles of Mössbauer Spectroscopy*. Chapman and Hall, London, (1976).
- [43] M. Bionducci, G. Navarra, R. Bellissent, and G. Concas y F. Congiu. *J. Non-Cryst. Solids*, **(250-252)**, 605-610 (1999).
- [44] C. Michaelsen and E. Hellstern. *J. Appl. Phys*, **62(1)**, 117-119 (1987).
- [45] M. Ghafari, U. Gonser and H. Wagner. *Nuclear Instruments and Methods*, **199**, 197-201 (1982).
- [46] The International Centre for Diffraction Data. *PCPD-FWIN versión 2.4*, (2007).
- [47] C.E. Johnson. *Hyperfine Interactions*, **72**, 15 (1992).
- [48] F.J. Castaño, T. Stobiecki, M.R.J. Gibbs *thin solid films*, **348**, 233-237 (1999).
- [49] V.A. Peña. Síntesis de soluciones sólidas Metálicas por processamiento mecánico y por congelamiento de vapor. PhD thesis, centro Brasileiro de Pesquisas Físicas, Rio de Janeiro, (1995).
- [50] V.A. Peña Rodríguez, J. Medina Medina, J. Quispe Marcatoma, Ch. Rojas Ayala, C. V. Landauro, E. M. Baggio-Saitovitch E. C. Passamani, *Hyperfine Interact.*, **202**, 145 (2011).

Agradecimientos

Agradezco a Dios, a mis padres y hermanos por su constante apoyo, dedicación y amor en todo este proceso de formación durante todo este camino de la vida que he venido recorriendo.

A mi asesor Carlos Landauro y co asesor Víctor Peña por abrirme las puertas del grupo de investigación de materia condensada.

A mis compañeros y profesores quienes me aconsejaron en todo momento. Gracias amigos.